

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-243525

(43)Date of publication of application : 31.08.1992

(51)Int.Cl.

B01D 53/36

B01D 53/34

B01D 53/36

B01J 23/40

B01J 29/28

B01J 35/02

F01N 3/24

(21)Application number : 03-020351

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 22.01.1991

(72)Inventor : MURAKI HIDEAKI

OISHI KIYOHICO

KATO KENJI

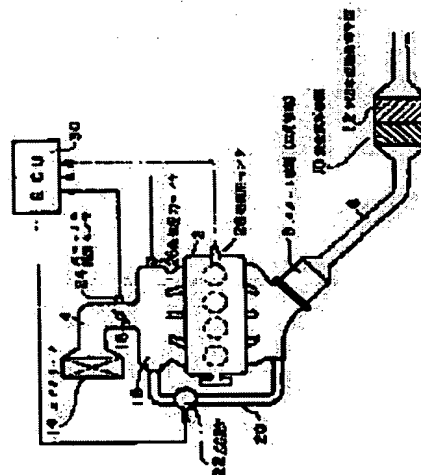
TAKESHIMA SHINICHI

## (54) APPARATUS FOR PURIFYING EXHAUST GAS OF INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the thermal durability of an NOx reducing catalyst.

CONSTITUTION: In the exhaust gas purifying apparatus of an internal combustion engine wherein a noble metal type catalyst 10 partially decomposing NOx in exhaust gas into N2 and O2 to partially disproportionate NOx to an intermediate product is provided to the exhaust system 6 of a dilute combustible internal combustion engine 2 and an intermediate product decomposing means 12 (or 32 or 46) decomposing the intermediate product into N2 and O2 is provided on the downstream side of said catalyst 10, the noble metal type catalyst 10 purifies NOx with high heat resistance and the intermediate product partially becoming NO2, N2O or the like is decomposed into N2 and O2 by the intermediate product decomposing means 12,32,46 without generating HC.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-243525

(43) 公開日 平成4年(1992)8月31日

(51) Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/36	1 0 1 A	9042-4D		
53/34	1 2 9 C	9042-4D		
53/36	1 0 2 A	9042-4D		
	Z	9042-4D		
B 0 1 J 23/40	A	8017-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-20351

(22) 出願日 平成3年(1991)1月22日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 村木 秀昭

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 大石 清彦

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 加藤 健治

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 田淵 経雄

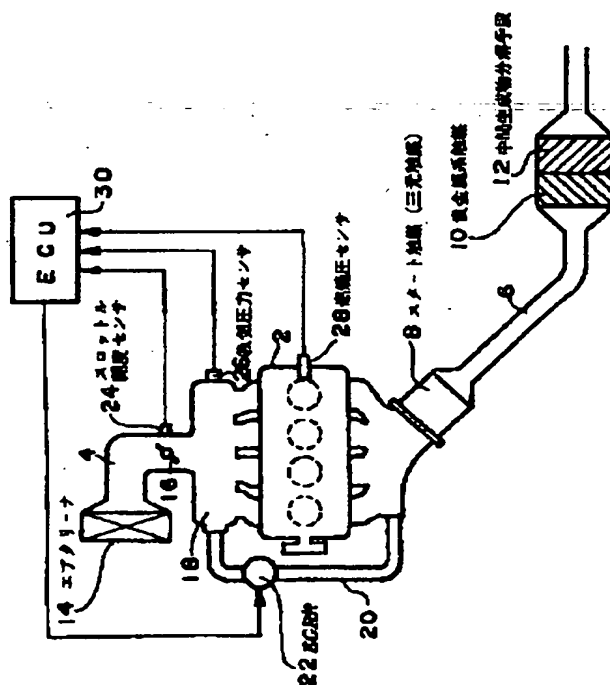
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関の排気浄化装置

(57) 【要約】

【目的】 NO<sub>x</sub> 還元触媒の熱的耐久性の改善。

【構成】 希薄燃焼可能な内燃機関2の排気系6に、排気中のNO<sub>x</sub>を一部N<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に分解し一部中間生成物に不均化する貴金属系触媒10を設け、その下流に中間生成物をN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に分解する中間生成物分解手段12(または32、または46)を設けた内燃機関の排気浄化装置。貴金属系触媒10は高耐熱性をもってNO<sub>x</sub>を浄化し、一部NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O等となった中間生成物は、中間生成物分解手段12、32、46によってHCなしでN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に分解される。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 希薄燃焼可能な内燃機関およびその排気系と、前記内燃機関の排気系に設けられた、排気中の  $\text{NO}_x$  を一部  $\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  に分解し一部中間生成物に不均化する貴金属系触媒と、前記内燃機関の排気系の、前記貴金属系触媒の下流に設けられた、前記中間生成物を  $\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  に分解する中間生成物分解手段と、から成る内燃機関の排気浄化装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱的耐久性を有し  $\text{NO}_x$  を分解して排気ガスを浄化できる、内燃機関の排気浄化装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 特開平 1-130735 号公報、特開平 1-135541 号公報は、酸化雰囲気中、 $\text{HC}$  存在下で  $\text{NO}_x$  を還元する、 $\text{Cu}$ -ゼオライト系触媒を開示している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、 $\text{Cu}$ -ゼオライト系触媒は、熱劣化が激しく耐久性に乏しいという問題がある。また、 $\text{Cu}$ -ゼオライト系触媒は、 $\text{NO}_x$  を還元するのに多量の炭化水素 ( $\text{HC}$ ) を必要とし、特別な  $\text{HC}$  生成供給装置を必要とするという問題がある。発明者等の試験研究によれば、耐久性が確認されている貴金属系 ( $\text{Pt}$  系) 触媒でも、低温域でリーン空燃比雰囲気中において、 $\text{NO}_x$  を還元することがわかった。貴金属系触媒の使用は、熱的耐久性上の問題および  $\text{HC}$  供給装置の問題を一挙に解決するが、貴金属系触媒を低温域で使用すると、排気中の  $\text{NO}_x$  の一部から  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$  等の中間生成物が生成されることがわかった。たとえば、 $\text{N}_2\text{O}$  は人体には無害であるが、全産業から余りにも多く排出されれば地球の温暖化に影響を与えるかもしれないので、中間生成物も可能な限り  $\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  に分解しておくのが望ましいと考えられる。

【0004】 本発明の目的は、貴金属系触媒を使用して  $\text{NO}_x$  を還元するに際し、 $\text{NO}_x$  の  $\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  への還元過程で、一部の  $\text{NO}_x$  から生成される中間生成物を、 $\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  へ分解し、最終的に排気中の  $\text{NO}_x$  のほとんど全てを  $\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  とに分解することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するための本発明に係る内燃機関の排気浄化装置は、次の手段を備えている。希薄燃焼可能な内燃機関およびその排気系、前記内燃機関の排気系に設けられた、排気中の  $\text{NO}_x$  を一部  $\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  に分解し一部中間生成物に不均化する貴金属系触媒、および前記内燃機関の排気系の、前記貴金属系触媒の下流に設けられた、前記中間生成物を  $\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  に分解する中間生成物分解手段。

## 【0006】

2

【作用】 内燃機関から排出されて排気系を流れる排気は、貴金属系触媒に至り、そこで一部は  $\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  に分解され、他の一部は  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$  等の中間生成物に不均化された状態のまま貴金属系触媒を出る。中間生成物は、貴金属系触媒の下流に在る中間生成物分解手段に至り、そこで  $\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  に分解され、中間生成物分解手段を出るときは、 $\text{NO}_x$  も中間生成物もほとんど存在せず、ほとんど全量が  $\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  に分解された状態となっている。

## 10 【0007】

【実施例】 以下に、3つの、本発明の実施例を説明する。第1実施例は、中間生成物分解手段が、 $\text{N}_2\text{O}$  を  $\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  に分解する触媒から成る場合で、システムが図1に示されている。第2実施例は、中間生成物分解手段が、 $\text{N}_2\text{O}$  を  $\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  に分解するプラズマ手段から成る場合で、システムが図2に示されている。第3実施例は、中間生成物生成手段が  $\text{NO}_2$  を  $\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  に分解する触媒から成る場合で、図3から図6までに示されている。以下に、各実施例を説明する。

## 20 【0008】 第1実施例

図1において、2は希薄燃焼可能な内燃機関で、吸気系4、排気系6が内燃機関2に接続されている。排気系6には、上流側の高温度部にスタート触媒としての三元触媒8が、下流側の低温度部に白金  $\text{Pt}$  等をアルミナ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等のモノリス担体に担持せしめた貴金属系触媒10が設けられている。貴金属系触媒10の下流には、 $\text{Fe}/\text{ZSM}-5$  等の鉄系ゼオライト触媒、或いは  $\text{LaMnO}_3$  を担持したゼオライト触媒が設けられている。この鉄系ゼオライト触媒、或いは  $\text{LaMnO}_3$  ゼオライト触媒が第1実施例における中間生成物分解手段12を構成する。

30

【0009】 吸気系4には、エアクリーナ14、その下流のスロットルバルブ16、その下流のサージタンク18が設けられている。また、排気の一部を吸気に再循環させる経路20には、 $\text{EGR}$  弁22が設けられている。スロットルバルブ16に設けられたスロットル開度センサ24、サージタンク18に設けられた吸気圧力センサ26、燃焼室に設けられた燃焼圧センサ28からの出力信号はエンジンコントロールユニット ( $\text{ECU}$ ) 30に導かれ、運転状態に応じて最適とされた  $\text{EGR}$  開度が  $\text{ECU}$  30から  $\text{EGR}$  弁22に送られて、 $\text{EGR}$  弁22を制御する。 $\text{EGR}$  量の制御によって燃焼が制御され、その結果、空燃比および排気温度も制御され、これによって、貴金属系触媒10における雰囲気酸素濃度、触媒床温度も、 $\text{NO}_x$  を高  $\text{NO}_x$  浄化率で浄化可能な雰囲気および温度範囲に制御できる。 $\text{ECU}$  30、 $\text{EGR}$  弁22は、排気雰囲気、貴金属系触媒10の触媒床温度を制御する制御手段を構成する。この制御手段によって、たとえば  $\text{EGR}$  量を大にすると、酸素の少ない排気が吸気に循環されるので排気雰囲気は酸素の薄いリーンにな

50

り、かつ燃焼が悪くなって排気温度は低下する。

【0010】第1実施例では、貴金属系触媒10は、 $\text{NO}_x$ 還元を促進させるために、比較的低温（たとえば、約 $300^\circ\text{C}$ ）に制御される。貴金属系触媒10は高温より低温で優れた $\text{NO}_x$ 還元能力を有するが、逆に、高温より低温の方が中間生成物の $\text{N}_2\text{O}$ を多く生成する。しかし、この $\text{N}_2\text{O}$ は、鉄系ゼオライト触媒等の中間生成物分解触媒12によって、 $\text{N}_2$ と $\text{O}_2$ に還元され、最終的に $\text{NO}_x$ も中間生成物の $\text{N}_2\text{O}$ も非常に少ない排気に浄化される。

【0011】つぎに、第1実施例の試験例を示す。

(イ) 試験例1

自動車排気浄化触媒の後段に、Feをイオン交換担持したZSM-5（ゼオライト）触媒を設置し、 $\text{N}_2\text{O}$ の減少率を測定した。

試験条件：

エンジン：2リッター、1200rpm、40Nm、A/F（空燃比）=20 排気浄化触媒：Pt/Rh/Ce/アルミナ、1.7リッター、モノリス、温度 $300^\circ\text{C}$

中間生成物分解触媒12：Fe/ZSM-5、1.3リッター、モノリス、温度 $300^\circ\text{C}$

試験結果：中間生成物分解触媒12の前後の $\text{N}_2\text{O}$ の濃度を測定した。

上記分解触媒入り口側の $\text{N}_2\text{O}$ 濃度64ppm

上記分解触媒出口側の $\text{N}_2\text{O}$ 濃度：1ppm（反応率98%）

【0012】(ロ) 試験例2

中間生成物分解触媒12として、ゼオライト、モノリス担体に、 $\text{LaMnO}_3$ を担持した触媒を使用し、試験例1と同様の条件で試験を行った。

試験結果：中間生成物分解触媒12の前後の $\text{N}_2\text{O}$ の濃度を測定した。

上記分解触媒入り口側の $\text{N}_2\text{O}$ 濃度：64ppm

上記分解触媒出口側の $\text{N}_2\text{O}$ 濃度：5ppm（反応率92%）

試験例2も、試験例1と同様、高効率で $\text{N}_2\text{O}$ を浄化することがわかる。

【0013】第2実施例

図2は第2実施例をシステムブロック図で示しており、第1実施例の部材対応する部材には第1実施例と同じ符号を付してある。図2において、2は希薄燃焼可能な内燃機関、6は排気系、10は排気系6の下流側の低温部（排気温が約 $300^\circ\text{C}$ になる位置）に配置された貴金属系触媒、30はECUを示す。貴金属系触媒10は、Pt等の貴金属をアルミナモノリス担体等に担持せしめた触媒（三元触媒）またはPt等の貴金属をゼオライトモノリス担体に担持せしめたPt系ゼオライト触媒等から成る。

【0014】貴金属系触媒10の下流の排気系部位に

は、貴金属系触媒10で生成された中間生成物の $\text{N}_2\text{O}$ を $\text{N}_2$ と $\text{O}_2$ に分解するプラズマ装置から成る中間生成物分解手段32が設けられている。このプラズマ装置32は、排気中で放電する一対のプラズマ電極を有するプラズマ投与部34に断続的にプラズマ電圧を与えるプラズマジェネレータ36と、プラズマジェネレータ36に接続されバッテリー42からの電流をプラズマジェネレータ36に適した電圧にして与えるRFジェネレータ38と、バッテリー42とRFジェネレータ38とを接続する回路上に設けられたスイッチ40とから成る。スイッチ40はECU30からの指令によって作動し、ECU30には貴金属系触媒10への入り排気温を検出する温度センサ44の出力が入力される。ECU30は、排気温が $300^\circ\text{C}$ より高い所定温度以上のときは、貴金属系触媒10にて $\text{N}_2\text{O}$ がほとんど生成されないのプラズマを発生する必要がないため、スイッチ40をOFFとし、排気温が $300^\circ\text{C}$ 近傍のときにスイッチ40をONとするように、スイッチ40の作動を制御する。

【0015】第2実施例では、貴金属系触媒10は低温域で $\text{NO}_x$ を還元し、このとき $\text{N}_2\text{O}$ が生成される。この低温域のとき、プラズマ装置から成る中間生成物分解手段32は排気中でプラズマを放電し、 $\text{N}_2\text{O}$ を $\text{N}_2$ と $\text{O}_2$ に分解する。貴金属系触媒10が高温域にあるときは、 $\text{N}_2\text{O}$ はほとんど生成されないの、プラズマ放電は停止される。したがって、第2実施例においても、第1実施例と同様、 $\text{NO}_x$ も中間生成物も最終的にほとんど全て $\text{N}_2$ と $\text{O}_2$ に分解され、排気は浄化される。

【0016】第3実施例

図3は、内燃機関の排気系に、貴金属系触媒10、および貴金属系触媒10にて $\text{NO}_x$ から生成された中間生成物のうち $\text{NO}_2$ 成分を $\text{N}_2$ と $\text{O}_2$ に分解する触媒から成る中間生成物分解手段46を、交互に、少なくとも1段、配設したものを示している。貴金属系触媒10は、白金Pt等の貴金属を、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の酸化物担体に担持したものから成る。また、中間生成物分解手段46は、ゼオライトに遷移金属（Cu、Fe等）をイオン交換して担持したものから成る。図3の触媒10と触媒46との少なくとも1段から成るアセンブリは、排気系の比較的上流に配置され、温度上昇時にはEGRにより排気中の酸素濃度を低下させるようにする。

【0017】第3実施例の作用原理は次の通りである。

反応1： $3\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_2$  : 不均化

反応2： $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2\text{O}_2$  :  $\text{N}_2\text{O}$ 分解

反応3： $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + 1/2\text{O}_2$  :  $\text{NO}_2$ 分解

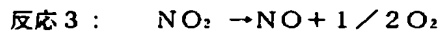
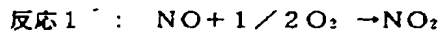
計： $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$

$300^\circ\text{C}$ 以上のリーンバーン排気中には、 $\text{NO}_x$ はほぼ $\text{NO}$ の形で存在する。そして、この $\text{NO}$ は、上流側の貴金属系触媒10上で、上記反応1の不均化反応により、 $\text{N}_2\text{O}$ と $\text{NO}_2$ になる。生成した $\text{N}_2\text{O}$ は貴金属系

5

触媒10で、上記反応2のように分解される。また、同時に生成したNO<sub>2</sub>は中間生成物分解触媒46により、上記反応3のように分解される。これを合計すると、結局NOはN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>とに分解される。したがって、貴金属系触媒10とNO<sub>2</sub>分解用の中間生成物分解触媒46を組合わせることにより、NO<sub>x</sub>はN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に効果的に分解される。図3のように複数段組み合わせると、上記反応が繰返し行われ、より効果的に浄化される。

【0018】上記において、触媒を排気系上流側に配置し、温度上昇時にEGRを導入する理由は次の通りである。高温で特に酸素濃度の高い場合（空燃比A/Fが大きい領域）では、反応1と併行してNOの酸化も進行している。NOの酸化が起これば、反応式は下記のようになり、NOの分解は進行しない。



高温で使用すると、上記反応1（NOの酸化反応）が進み、NO<sub>x</sub>の浄化が進まない。

【0019】図4に200°Cと400°Cにおける空燃比A/F特性を示す。200°Cではリーン側NO<sub>x</sub>浄化率が高いのに対し、400°Cではリーン側NO<sub>x</sub>浄化率が低下している。図5にリーンバーンエンジンのNO<sub>x</sub>排出特性を示す。通常EGRを入れないときは、空燃比A/Fが17付近のNO<sub>x</sub>排出が最も大きく、図4の400°CにおけるNO<sub>x</sub>浄化率はA/Fが17付近では高いが、NO<sub>x</sub>排出でいえば非常に多いから、このような空燃比域では運転できない。したがって、触媒は十分に下流側に配置しなければならない。

【0020】しかし、下流側に配置した場合、低速（触媒温度180°C以下）のNO<sub>x</sub>浄化率が低いため、排気規制モードにおける浄化率が満足されない。これを両立させるため、触媒は比較的土流側に配置し、かつ温度上昇時にはEGRを導入して排気中の酸素濃度を低下させることにした。EGRを行った場合、NO<sub>x</sub>の排出特性は、図5の実線とは異なり、図5の破線のようになる。空燃比A/Fを低下させてもNO<sub>x</sub>排出は多くなり、図6に、EGRを入れNO<sub>x</sub>の排出量が最小にな

6

るようにした場合のNO<sub>x</sub>排出量の差を濃度で示す。

【0021】第3実施例においては、HCなしでNO<sub>x</sub>浄化が進行するため、排気系の上流側にHC酸化触媒を設置できた。そのため、厳しいHC規制も比較的容易に満足できる。

【0022】

【発明の効果】本発明では、希薄燃焼可能な内燃機関の排気系に、貴金属系触媒と、その下流に中間生成物分解手段とを設けたので、次の効果を得る。

(イ) 銅/ゼオライト触媒に比べ、貴金属系触媒の熱的耐久性が優れているので、排気浄化装置の耐久性が向上する。

(ロ) 貴金属系触媒も中間生成物分解手段も、NO<sub>x</sub>および中間生成物の分解に多量のHCを必要としないので、特別なHC源やHC注入装置を必要とせず、コスト的に有利になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例に係る内燃機関の排気浄化装置の系統図である。

【図2】本発明の第2実施例に係る内燃機関の排気浄化装置の系統図である。

【図3】本発明の第3実施例に係る内燃機関の排気浄化装置の触媒部分の概略断面図である。

【図4】貴金属系触媒のNO<sub>x</sub>浄化率(%)対空燃比A/F特性図である。

【図5】リーンバーンエンジンのNO<sub>x</sub>排出濃度(ppm)対空燃比A/F特性図である。

【図6】リーンバーンエンジンのNO<sub>x</sub>排出濃度(ppm)対排気温度(°C)特性図である。

【符号の説明】

2 内燃機関

6 排気系

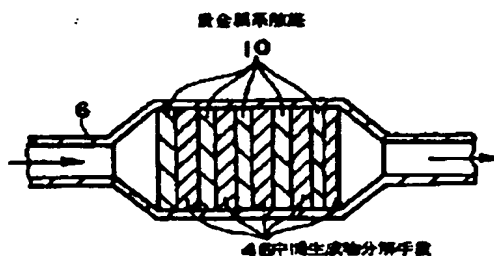
10 貴金属系触媒

12 中間生成物分解手段（たとえば鉄系ゼオライト触媒）

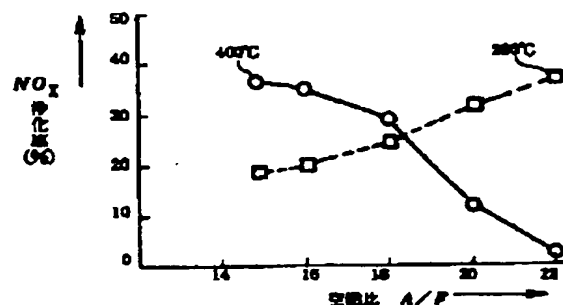
32 中間生成物分解手段（プラズマ装置）

46 中間生成物分解手段（たとえば遷移金属を担持したゼオライト触媒）

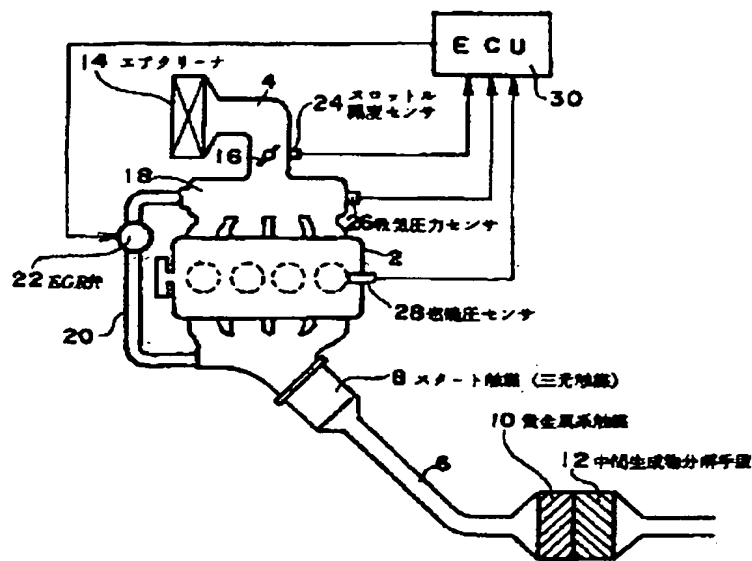
【図3】



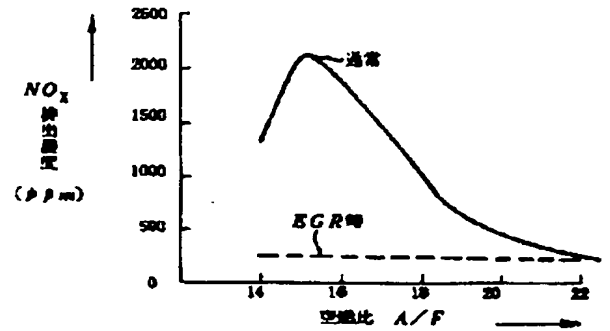
【図4】



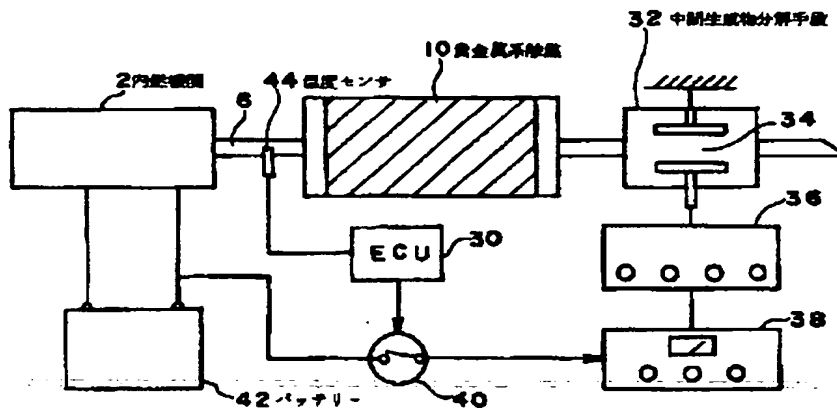
【図1】



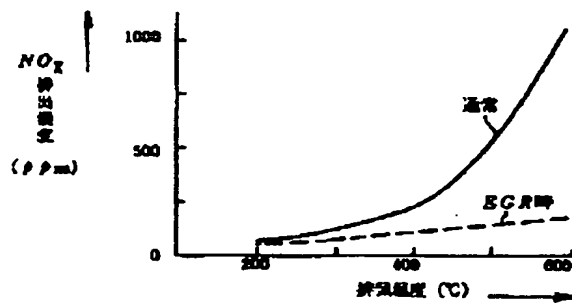
【図5】



【図2】



【図6】





## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 29/28		A 6750-4G		
35/02	3 1 1	B 8516-4G		
F 0 1 N 3/24		C 9150-3G		

(72) 発明者 竹島 伸一  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内